

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
THE NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki, Finland 23.02.96

PCT/96/00090

08/875424

REC'D	18 MAR 1996
WIPO	PCT



Hakija  
Applicant

A. AHLSTROM CORPORATION  
Noormarkku

Patenttihakemus nro  
Patent application no

953064

Tekemispäivä  
Filing date

20.06.95

Kansainvälinen luokka  
International class

D 21C

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Menetelmä ja laitteisto massan käsittelemiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

  
Tutkimussihtööri

**PRIORITY DOCUMENT**

Etuoikeustodistus 330,- mk  
Priority document FIM 330,-

Osoite: Albertinkatu 25  
Address: P.O.Box 154  
FIN-00181 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 90 6939 500  
Telephone: + 358 0 6939 500

Telefax: 90 6939 5204  
Telefax: + 358 0 6939 5204

1  
2

## Menetelmä ja laitteisto massan käsittelemiseksi

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä ja laitteisto massan käsittelemiseksi. Eräänä keksinnön kohteena on alkuainekloorivapaa valkaisu-sekvenssi, joka sopii käyttökohteisiin, joissa kuitenkin halutaan käyttää klooridioksidia. Klooridioksidin käyttöä sekvenssissä on kuitenkin minimoitu järjestämällä dioksidivalkaisun prosessiolosuhteet optimaaliseksi klooridioksidille, jolloin jätevesien AOX-luku voidaan pitää hyvin pienenä. Keksintö kohdistuu myös erääseen esimerkiksi valkaisussa käytettävään laiteratkaisuun, jolla tehdään mahdolliseksi tehtaan höyrynkulutuksen merkittävä vähentäminen.

Selluloosatehtaat ovat nykyisin pyrkineet eroon alkuainekloorin ja myös osittain klooridioksidin käytöstä. Syinä ovat sekä ympäristönsuojelulliset seikat että markkinatekijät. Alkuainekloorista aiheutuvat haittoja ovat sekä selvästi havaittavat pahanhajuiset kaasumaiset päästöt että nestemäiset päästöt sellutehtailta vesistöihin. Nestemäinen klooridioksidi ei aiheuta hajuhaittoja samassa mittakaavassa, vaan sen haittavaikutukset kohdistuvat pääasiassa vesistöihin. Kuitenkin verrattaessa näitä kloorikemikaaleja niiden vesistöille aiheuttamaa kuormitusta kuvaavan AOX-luvun avulla on alkuainekloori moninkertaisesti klooridioksidia haitallisempi kemikaali. Kloorin AOX-luku on luokkaa 4 - 7 ja klooridioksidin 1 - 1.5 tai jopa jonkin verran alle yhden. Klooridioksidin AOX-luku voi jopa olla alle 0.5, kun klooridioksidia käytetään nyt esillä olevan keksinnön mukaisesti yhdessä peroksidin ja otsonin kanssa.

Markkinatekijät ovat, etenkin Euroopassa, ajamassa sellutehtaita luopumaan joko kokonaan kloorin tai ainakin alkuainekloorin käytöstä, koska loppukäyttäjät eivät halua olla tekemisissä kloorivalkaistun massan kanssa. Niinpä selluloosateollisuus on ottanut käyttöönsä kaksi tuotemerkin tavoin käytettyä kirjainlyhennettä TCF ja ECF, joista ensimmäinen viittaa täysin kloorittomasti valmistettuun massan (Totally Chlorine Free) ja toinen alkuainekloorivapaaseen massa (Elemental Chlorine Free).

Klooridioksidia käyttävät sekvenssit ovat kuitenkin edelleen suosittuja ja mahdollisia myös ympäristömielessä. Syitä siihen on monia. Klooridioksidi on muihin kemikaaleihin verrattuna hinnaltaan hyvin kilpailukykyinen; klooridioksidin hinta on tätä nykyä noin puolet esimerkiksi kilpailevan peroksidin hinnasta. Myös dioksidivalkaisulla saatavan massan lujuus- ja vaaleusarvot ovat hyvät. Itse asiassa vähintään samaa luokkaa kuin peroksidilla samalla kemikaalinkulutuksella (kg/adt).

Keksintömme eräänä kohteena on sovittaa yksi tai useampi klooridioksidivaihe (D) kokonaistaloudellisesti ja ympäristöystävällisesti nykyaikaisia valkaisukemikaaleja kuten esimerkiksi otsonia (Z) tai peroksidia (P), toisin sanoen vetyperoksidia tai jotakin muuta vetyperoksidin tavoin valkaisussa käyttäytyvää kemikaalia käyttävään valkaisusekvenssiin. Sen sijaan, että aiemmin klooridioksidia on käytetty valkaisussa pääkemikaalina, on keksinnössämme klooridioksidin roolia muutettu niin, että sitä käytetään lähinnä lisä- tai apukemikaalina aktivoimaan ja altistamaan massa pääkemikaalin vaikutukselle. Klooridioksidivaiheen suodokset voidaan käsitellä yhdessä kelatointivaiheen suodosten kanssa erillisessä haihdutinyksikössä, joten dioksidivaiheesta ei sinällään pääse klooripäästöjä jätevesiin.

Klooridioksidin käyttö esimerkiksi sekvensseissä ZD-EOP-ZD-D tai ZD-EOP-DQ-P<sub>o</sub> jää hyvin alhaiseksi. Klooridioksidia käytetään lähinnä lisäkemikaali otsoni- ja peroksidivalkaisussa. Klooridioksidin annostus voi olla jopa niin alhainen kuin 1 - 30 kg klooridioksidia laskettuna aktiivikloorina massatonna kohden. Yleinen tarve voi olla 10 - 20 kg klooridioksidia massatonnille. Klooridioksidia käytetään lähinnä parantamaan taloutta ja laatua. Yhdistetyillä vaiheilla DQ ja ZQ vähennetään peroksidin käyttöä, koska metallinpoisto ennen peroksidia on mm. mainituilla vaiheilla suoritettuna erittäin tehokas. ZD kuten myös DZ vähentää klooridioksidin käyttöä, koska jokainen otsonikilo laskee klooridioksidin käyttötarvetta 1 - 4 kg/adt. EOP on alkalinen vaihe, jossa peroksidiannostus on 0 - 10 kg/adt ja P<sub>o</sub> on peroksidivaihe, jossa peroksidiannos on 5 - 40 kg/adt. Molemmissa käytetään myös happea 0 - 15 kg/adt, edullisesti 3 - 8 kg/adt.

Keksinnön eräänä toisena tarkoituksena on toisaalta pyrkiä vähentämään tehtaan energiankulutusta ja toisaalta tehdä mahdolliseksi erilaisissa lämpötiloissa suoritettavien käsittelyjen kytkeminen taloudellisella tavalla peräkkäin valkaisu-  
5       venssiin. Esimerkiksi käy vaikkapa jo edellä mainitun klooridioksidin käyttö, joka muodostuu ongelmalliseksi yhdessä esimerkiksi nykyisin hyvin suosituksen peroksidin kanssa, koska klooridioksidia käyttävä valkaisu vaihe tavallisimmin ajetaan tehokasta peroksidivaihetta jonkin verran matalammassa lämpötilassa. Toisin sanoen, peroksidivaihetta seuraavaa klooridioksidivaihetta varten massaa tulisi  
10       jonkin verran jäähdyttää tai vastaavasti klooridioksidivaihetta seuraavaa peroksidivaihetta varten massaa tulisi lämmittää. Mikäli käytettäisiin tekniikan tasosta tuttua lämmitystapaa eli suoraa höyrylämmitystä, lisääntyisi tehtaan höyrynkulutus melkoisesti aiheuttaen myös huomattavia taloudellisia kustannuksia.

Sama ongelma on nähtävissä myös otsonia käyttävissä sekvensseissä, koska  
15       otsonin käyttö tapahtuu useimmiten noin 50 - 80 asteen lämpötilassa, joskin korkeampiakin lämpötiloja (80 - 110 astetta) voidaan käyttää.

Ennalta on tunnettua, että edellä mainittuihin tarkoituksiin eli massan lämmittämiseen valkaisu varten käytetään höyryä, jolla massa lämmitetään suoraan.  
20       Toisin sanoen prosessi on kuviossa 1 kuvatus kaltainen. Tekniikan tason mukainen laitteisto koostuu massaa valkaisu vaiheeseen syöttävästä ns. MC-pumpusta 1 (prosessi suoritetaan tavallisimmin ns. keskisakeus- eli MC-alueella noin 10 - 15 %:n sakeudessa), höyrynsyöttimestä 2, sekoittimesta 3, reaktoritornista 4, massan poistolaitteesta 5, puskusäiliöstä 6, massan poistopumpusta 7 ja poistetun höyryn  
25       lauhduttimesta 8. Kuten jo edellä kuvatus laiteluettelosta käy ilmi, valkaisu prosessi toimii seuraavasti: Massa syötetään pumpulla 1 höyrynsyöttölaitteeseen 2, jossa höyryä suoraan massan joukkoon syöttämällä saadaan massan lämpötila kohotettua halutuksi. Höyryn sekoituksen jälkeen massa johdetaan sekoittimeen 3, jonka avulla, paitsi tasoitetaan mahdollisesti höyryn sekoituksessa syntyneet  
30       lämpötilaerot, myös sekoitetaan haluttu/halutut valkaisukemikaali/t tai muut käsittelykemikaalit, kuten kelatointiaine, happo tai alkali massan joukkoon. Sekoittimesta 3 massa johdetaan edelleen reaktiotorniin 4, jossa itse valkaisu-

/käsittelyreaktion annetaan tapahtua. Esimerkiksi peroksidivalkaisussa lämpötila tornissa pidetään noin 100 asteessa, jopa noin 130 °C lämpötiloja on joskus ehdotettu, ja paine tornin alaosassa noin 10 - 8 bar ja tornin yläosassa noin 5 - 3 bar. Massa poistetaan tornista poistolaitteen 5 avulla puskusäiliöön 6, jossa  
5 massa erottuu siinä vielä oleva höyry puskusäiliön yläosaan ja josta säiliöstä 6 massa poistetaan pumpun 7 avulla. Puskusäiliön 6 yläosaan erottunut höyry johdetaan lauhduttimeen 8, jossa höyrystä otetaan talteen siinä vielä oleva lämpö, jolloin syntyy lauhdevettä.

10 Kuvatussa prosessissa on kuitenkin muutamia haittapuolia.

- Ensinnäkin, massan joukkoon kondensoituu suuri osa höyrystä, jolloin massan sakeus ei enää olekaan sitä, mitä se oli pumpulta 1 lähtiessään.
- Toiseksi, paine höyrynsyöttimessä 2 on rajoitettava noin 9 - 10 bar:-  
15 in, koska käytettävissä ei ole korkeammassa paineessa olevaa höyryä. Siten myös prosessipaine reaktiotornissa on rajoittunut edellä mainittuun arvoon.
- Kolmanneksi, lämmön talteenottamiseksi ja massan johtamiseksi seuraavaan prosessivaiheeseen tarvitaan suuri puskusäiliö-pumppu-lauhdutin - kombinaatio.  
20
- Neljänneksi, lauhduttimen suurin lämpötila on 100 astetta, koska paine alennetaan ulkoilmanpaineeseen.
- Viidenneksi, lauhduttimesta saatava lauhdevesi on likaista, koska sen mukana saadaan sekä jäämiä valkaisukemikaaleista että val-  
25 kaisun reaktiotuotteista.

Tämänkertainen keksintömme toisaalta ratkaisee mainitut suorasta lämmönvaihdosta tulevat ongelmat hyvin elegantilla tavalla ja tekee muutamat jo muutenkin erittäin käyttökelpoiset ja tehokkaat valkaisusekvenssit, joissa käytetään klooridioksidia, kelatointia, happokäsittelyä, peroksidia ja/tai otsonia tai näiden erilaisia yhdistelmiä, entistä houkuttelevammiksi.  
30

## 5

Keksinnön mukaiselle menetelmälle ja laitteistolle tunnusmerkilliset piirteet käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

Seuraavassa keksinnön mukaista menetelmää ja laitteistoa selitetään yksityiskoh-  
5 taisemmin viittaamalla oheisiin kuvioihin, joista

kuvio 1 esittää jo edellä kuvatun tekniikan tason mukaisen valkaisuvaiheen,  
kuvio 2 esittää keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaista laitteistorat-  
kaisua,

10 kuvio 3 esittää keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukaista lait-  
teistoratkaisua,

kuvio 4 esittää keksinnön erään kolmannen edullisen suoritusmuodon mukaista  
laitteistoratkaisua,

kuvio 5 esittää keksinnön mukaista laitteistoa soveltavan valkaisuvaiheen erään  
edullisen suoritusmuodon,

15 kuvio 6 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään edullisen suoritusmuodon,  
kuvio 7 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään toisen edullisen suoritus-  
muodon,

kuvio 8 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään kolmannen edullisen suori-  
tusmuodon,

20 kuvio 9 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään neljännen edullisen suori-  
tusmuodon,

kuvio 10 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään viidennen edullisen suori-  
tusmuodon,

kuvio 11 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään kuudennen edullisen  
25 suoritusmuodon,

kuvio 12 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään seitsemännen edullisen  
suoritusmuodon,

kuvio 13 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään kahdeksannen edullisen  
suoritusmuodon,

30 kuvio 14 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään yhdeksännen edullisen  
suoritusmuodon,

## 6

kuvio 15 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään kymmenennen edullisen suoritusmuodon, ja

kuviot 16a - d esittävät keksinnön mukaisen laitteiston eräiden edullisten suoritusmuotojen mukaisia yksityiskohtia.

5

Kuvion 2 mukainen valkaisuvaiheeseen kuuluu pumppu 110, edullisesti ns. MC-pumppu, jolla edullisesti keskisakeudessa oleva massa pumpataan jostakin edeltävästä käsittelyvaiheesta, esimerkiksi pesurilta 108 tai puristimelta, ensimmäiseen käsittelytorniin 112. Tornista 112 massa puretaan, edullisesti, joskaan ei välttämättä, huippupurkaimen 114 kautta toiseen käsittelytorniin 122. Mikäli huippupurkainta käytetään, se voi olla edullisesti jossakin määrin painetta korotava 0.1 - 10, edullisesti 1 - 5 bar. niin, että sen kehittämää painetta voidaan käyttää massan siirtämiseen tornista toiseen. Purkain 114 voi olla myös tarvittaessa varustettu kaasua erottavilla laitteilla A. AHLSTROM CORPORATION'in patenttihakemusten PCT/FI90/00085 tai PCT/FI92/00216 mukaisesti. Keksinnön kuvion 2 mukaiselle suoritusmuodolle on ominaista, että ensimmäinen käsittelytorni 112 on happokäsittelyä (A) varten, jolloin happo (edullisesti rikkihappo tai jokin orgaaninen happo) syötetään ja sekoitetaan massan joukkoon edullisesti pumpussa 110. Hapon tarvetta voidaan huomattavasti vähentää tuomalla kuvattua AD-vaihetta edeltävälle pesurille 108 suodosta mainittua AD-vaihetta (hapan vaihe) seuraavalta pesurilta 126 (esitetty kuviossa 2 katkoviivalla). Siten happoa tarvitaan ainoastaan pH:n säätämiseen juuri halutuksi. Purettaessa massa tornista 112 sekoitetaan joko huippupurkaimessa 114 tai sen jälkeen tai erikseen järjestetyssä sekoittimessa massan pH:n säätöön alkalialia. Edullisesti tornit 112 ja 122 yhdistävään putkilinjaan 116 on järjestetty sekoitin 118, jonka avulla massan joukkoon sekoitetaan klooridioksidia. Toisin sanoen torni 122 on klooridioksiditorni. Klooridioksidilla on tarkoitus aktivoida massa myöhempiä valkaisukäsittelyjä varten.

30

Kuvattu käsittelyvaihe koostuu siis kahdella eri kemikaalilla suoritettavasta portaasta A ja D. Ensimmäistä porrasta voidaan kutsua vaikkapa happoportaaiksi.

Sen tarkoitus on parantaa massan valkaistavuutta. Se suoritetaan tyypillisesti seuraavissa prosessiolosuhteissa:

- sakeus 8 - 20 %,
- lämpötila 80 - 110 °C,
- ph 3 - 5, ja
- aika 30 - 120 min, jolloin

massan kappaluku mainitussa A-portaassa laskee 1 - 6 yksikköä.

AD-vaiheen toisena portaana on D-porras, jonka prosessiolosuhteet ovat tyypillisesti seuraavat:

- sakeus 8 - 20 %,
- lämpötila 80 - 100 °C (voi olla ylempikin),
- alku-pH 6 - 9,
- loppu-pH 3 - 5,
- aika 60 - 180 min,
- klooridioksidiansos 5 - 30 kg ClO<sub>2</sub>/adt, ja
- metalliprofiilia säätäviä kemikaaleja, kuten Mg, Ca, EDTA, DTPA y.m. voidaan käyttää.

Mikäli D-porras halutaan ajaa jonkin verran A-porrasta matalammassa lämpötilassa, voidaan lämpöä ottaa talteen järjestämällä tornin 112 yläosaan tornin sisälle lämmönvaihdingpintoja 120, kuten kuviossa 2 on kaavamaisesti esitetty. Talteenotettua lämpöä voidaan käyttää esimerkiksi massan lämmittämiseen myöhemmin suoritettavaa peroksidivaihetta varten.

On huomattava, että sekä edellä kuvatut että myöhemmin mainittavat A- ja D-portaat voidaan suorittaa päinvastaisessa järjestyksessä eli kaikki AD-vaiheet tai AD-osavaiheet voidaan toteuttaa järjestyksessä DA.

AD-vaihetta soveltavia sekvenssejä voivat olla mm. seuraavat:

O - AD - E - D, ja O - AD - E - D<sub>E</sub> - D sekä O-AD-P<sub>O</sub>.



Happidelignifiointivaiheen O voi jättää pois silloin, kun keltosta tulevan massan kappaluku on riittävän alhainen.

5 Keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukaan klooridioksidin käytön voi myös yhdistää sekvenssiin, jossa käytetään peroksidia ja sitä edeltävää kela-

10 tointikäsittelyä. Kuten tunnettua, kelatointikäsittely (Q) on massan käsittely ns. kelaateilla (esim. EDTA, DTPA tai joku muu vastaava), jolloin tarkoitus on poistaa massasta raskasmetalleja, kuten esimerkiksi rautaa, kuparia ja mangaania niin, että ne eivät pääse hajottamaan peroksidia. Sopivat olosuhteet kelatointikä-

10 sittelylle ovat pH 4 - 6, aika 10 - 60 minuuttia ja lämpötila 60 - 100 °C.

Käytettäessä peroksidivaihetta P massa käsitellään edullisesti ensin torniyhdistelmällä DQ tai mahdollisesti ADQ raskasmetallien poistamiseksi, kuten kuviossa 3 on esitetty. Kuviossa 3 on esitetty kolme peräkkäistä tornia 112, 122 ja 132.

15 Ensimmäinen torneista on happokäsittelytorni 112, joka kuten jo edellä mainittiin, otetaan käyttöön vain niin haluttaessa. Tornin 112 yhteydessä on esitetty, kuinka massaa voidaan lämmittää, tai vaihtoehtoisesti jäähdyttää, tornin molemmissa päissä lämmönvaihtimilla 120. Luonnollisesti lämmönvaihtimia ei tarvitse järjestää kuin tornin toiseen päähän, mikäli torniin tulevan massan tai tornista

20 poistuvan massan lämpötila on seuraavaksi aiotulle käsittelylle sopiva. Toisen tornin 122 osalta kuvion 3 suoritusmuoto vastaa kuviota 2. Kuitenkin toisesta tornista 122 massa puretaan edullisesti avoimeen kelatointitorniin 132, jonka käsittelyn jäljiltä massasta pestään raskasmetallit pesurissa 126. Myös muihin torneihin 122 ja 132 voidaan järjestää lämmönsiirtopintoja 120, jolloin lämpötila eri torneissa voidaan ilman suoraa höyryn käyttöä valita halutuksi.

25

Kuvatulla torniratkaisulla toteutettavia sekvenssejä O-DQ-P<sub>0</sub> tai O-ADQ-P<sub>0</sub> käyttämällä saadaan jo melko korkeita vaaleuksia. Vaaleutta voidaan edelleen nostaa lisäämällä D, Z tai P<sub>0</sub> -vaiheita. Pitempiä, korkeampaan vaaleuteen pääseviä sekvenssejä ovat siten esim. O-D-E-DQ-P<sub>0</sub> tai O-DQ-P<sub>0</sub>-DQ-P<sub>0</sub>. Dioksidivaiheeseen

30 voi lisätä Mg, Ca ja muita metalleja tai kemikaaleja, joilla tasoitetaan metalliprofiilia. Tällä tavalla voidaan mahdollisesti DQ korvata pelkällä D:llä, johon on

lisätty yksi tai useampi kemikaali kuten esimerkiksi Mg, Ca, EDTA, DTPA. Täten DQ voi tarkoittaa tehostettua D-vaihetta metallikäsittelyn suhteen.

Peroksidivaiheet P ovat, kuten edellä olevissa esimerkinomaisissa sekvensseissä on jo esitetty, edullisesti hapella vahvistettuja peroksidivaiheita  $P_0$ . Kuitenkin on muistettava, että myös puhtaat peroksidivaiheet P voivat tulla kysymykseen. Peroksidiannos on yleensä 5 - 25 kg  $H_2O_2$ /adt ja happiannos 0 - 10 kg  $O_2$ /adt. Sekä pelkissä peroksidivaiheissa P että hapella vahvistetuissa peroksidivaiheissa  $P_0$  on edullista käyttää kaksitornista tornien välisellä kaasunerotuksella varustettua ratkaisua A. AHLSTROM CORPORATION'in FI patenttihakemuksessa 934056 kuvatulla tavalla, jolloin siis kyseessä on ns. P/P vaihe, joka luonnollisesti kattaa vaihtoehdot P/P,  $P/P_0$ ,  $P_0/P_0$  ja  $P_0/P$ .

Keksinnön erään kolmannen edullisen suoritusmuodon mukainen sekvenssi käyttää paitsi klooridioksidia D myös otsonia Z. Seuraavina kuvatut sekvenssit voidaan ajaa periaatteessa samanlaisilla tornikonstruktioilla kuin edellä kuvatutkin sekvenssit. Toisin sanoen kytkemällä useampia torneja, joiden käsittelylämpötilat vaihtelevat, peräkkäin. Käsittelyn voi suorittaa esimerkiksi joko sekvenssinä AQ-ZP<sub>0</sub> tai sekvenssinä AZQ-P<sub>0</sub>. Kun tornien yhteyteen on rakennettu lämmönvaihtimet on käsittelylämpötila helposti säädettävissä. Ennalta tunnettu sekvenssi AZQ-P<sub>0</sub>-ZP<sub>0</sub> on helppo muuntaa hieman käyttökelpoisemmaksi. Vielä eräs mielenkiintoinen sekvenssi on AQ-ZP-ZP. Tämän sekvenssin etuna on avoin AQ-vaihe ennen Z, mikä vähentää kiintoaineen rikastumista happi-(O) ja Q-vaiheista ensimmäiseen Z-vaiheeseen. Tällainen rikastuminen nostaisi otsonikulutusta 1 - 2 kg/BDMT.

Rakentamalla sekvenssiksi AZQ-ZP<sub>0</sub>-ZP<sub>0</sub> ja varustamalla tornit epäsuoralla lämmönsiirrolla, meillä olisi monta mahdollista ajotapaa. Otsoniannostuksen voi esimerkiksi jättää pois yhdestä tai useammasta otsonivaiheesta ja siten sekvenssi muuttuu toiseksi.

Viellä eräänä keksinnön mukaisen menetelmän edullisena suoritusmuotona kannattaa mainita nelivaiheinen otsonia käyttävä sekvenssi  $A-P_0-AZQ-P_0$ , joka voisi olla myös  $AQ-P_0-AZQ-ZP_0$ . Toinen otsonivaihe Z vähentää peroksidin nopeaa alkukulutusta. Kokonaistulos on jonkin verran parempi kuin ensinmainitulla sekvenssillä. Edelleen sekvenssit  $AZQ-P_0-AZQ-P_0$  ja  $AQ-AZQ-P_0-ZP_0$  ovat myös mahdollisia. Toisin sanoen myös nelivaiheisissa sekvensseissä on tarvetta kaksois-

5 torneilla, joissa lämpötila muutetaan tornien välissä. Kaikissa yllämainituissa sekvensseissä  $ZP_0$  voi yhtä hyvin olla  $AZP_0$ . Samoin  $P_0$  voi olla  $Op$ , jolloin hapen syöttö on 5 - 15 kg/adt, mutta peroksidiannos yleensä alle 15 kg/adt.

10 Eräs mielenkiintoinen sekvenssi on  $O-AZDQ-P$  (Fig. 4). D- ja Q-portaan väliin voidaan sijoittaa tarvittaessa A-vaihe. Toisin sanoen massa delignifioidaan (O), tai esivalkaistaan, ensin hapella kappalukuun 8 - 14 ja pestään pesurilla 108 tai vaihtoehtoisesti puristetaan, kahdessa tai kolmessa vaiheessa, jonka jälkeen

15 seuraa ensimmäinen valkaisuvaihe  $AZDQ$ .

Ensimmäiseen valkaisuvaiheeseen kuuluu

- Happokäsittely (A) tornissa 112 massan hapottamiseksi sekä kappaluvun ja pH-luvun laskemiseksi ennen otsonivaihetta. Käytettävä happo (rikkihappo, suolahappo tai jokin sopiva orgaaninen happo) sekoitetaan massan joukkoon edullisesti pumpussa 110. Sopiva pH luku on 3 - 4 ja lämpötila 80 - 110 astetta, edullisesti 90 - 110 astetta. Kappaluku laskee noin 1 - 6 yksikköä. Mikäli

20 torniin 112 tuotavan massan lämpötila on joko liian korkea tai matala, voidaan torniin järjestää lämmön-

25 vaihdinpintoja 120 kuvan esittämällä tavalla.

- Otsonikäsittely (Z) suoritetaan sekoittamalla joko yhdessä tai useammassa sekoittimessa 118' massan joukkoon 2 - 5 kg:n otsonia massatonnia kohti ja antamalla otsonin reagoida massan ligniinin kanssa reaktorissa 142. Kuvattu otsonikäsittely laskee kappalukua 1 - 5 yksikköä

30

- 5 käsittelylämpötilan ollessa luokkaa 80 astetta, joskin lämpötila voi olla muutakin, koska otsonivaihe ei ole lämpötilariippuvainen. Kuviossa on vielä esitetty, kuinka otsonireaktorin 142 yläosaan voidaan järjestää lämmönsiirtopinta 140 massan lämmittämiseksi seuraavaa käsittelyporrasta varten.
- 10 - Klooridioksidivaikaisu (D) suoritetaan tornissa 122 anostuksella 1 - 30 kg, edullisesti 10 - 20 kg lämpötilassa 80 - 120 astetta, edullisesti noin 90 astetta. Klooridioksidi sekoitetaan massan joukkoon edullisesti sekoittimessa 118. Kuviossa on vielä esitetty, kuinka torni 122 on varustettu lämmönsiirtopinnoilla 120 torniin tulevan massan lämmittämiseksi ennen varsinaista käsittelyä.
- 15 - Q-käsittely raskasmetallien poistamiseksi suoritetaan tornissa 132'. Sopiva pH 3 - 7. Kemikaalina lisätään EDTA, DTPA, Mg ja/tai Ca Q-portaaseen, D-portaan loppuun, D- ja Q-portaita yhdistävään putkilinjaan tai erityiseen tarkoitusta varten järjestettyyn sekoittimeen 128.
- 20 Edullisesti kaikki tornit on varustettu jo edellä mainitulla kaasua poistavalla ja painetta korottavalla huippupurkaimella, jolloin massa voidaan kuljettaa pitkänkin torniyhdistelmän läpi ilman pumppua.
- 25 Vaiheiden välillä prosessin lämpötilaa säädetään jo edellä esitetyllä tavalla käsittelytorneihin järjestettyjen lämmönvaihtimien avulla. Lämmönvaihtimen sopiva asennuskohta tornissa on sen yläosa juuri ennen huippupurkainta. Tällä tavoin lämpötila massassa tasaantuu huippupurkaimen sekoittavan vaikutuksen ansiosta.
- 30 Tornien 112/A, 142/Z, 122/D ja 132/Q välillä pH:ta säädetään lisäämällä happoa (joko rikkihappoa tai jotakin sopivaa orgaanista happoa) tai alkalia (edullisesti NaOH).

Ensimmäisen valkaisuvalheen Q-portaan jälkeen massa pestään pesurilla 126 tai puristetaan 1 - 3 vaiheessa ennen toista valkaisuvaihetta, joka suoritetaan peroksidilla. Peroksidivaihe (P) suoritetaan edullisesti kaksiporaisena Po/Po vaiheena kaksitornisysteemissä, jossa ensimmäisen tornin 152 yläosassa on lämmitin 150 ja toisen tornin 162 yläosassa jäähdytin 160. Pesurilta 126 tuleva massa pumpataan pumpulla 148, jossa edullisesti myös peroksidi (annostus 5 - 40 kg/adt, edullisesti 8 - 20 kg/adt) ja happi (annostus 0 - 10 kg/adt, edullisesti 3 - 8 kg/adt) syötetään massan joukkoon, torniin 152 lämpötilassa 80 - 100 astetta, edullisesti 90 astetta. Tornin 152 yläosassa massan lämpötila nostetaan lämmönvaihtimella 150 seuraavan tornin 162 käsittelylämpötilaan, joka on luokkaa 100 - 110 astetta. Lämpötila massassa tasaantuu huippupurkaimessa 154 massaa tornista purettaessa. Huippupurkain 154 myös erottaa kaasua, sekä reaktioissa syntynyttä kaasua että reagoimatonta jäännöskaasua, massasta niin, että toiseen torniin 162 saadaan, edullisesti sekoittimesta 158, annosteltua tuoretta peroksidia (annostus 0 - 10 kg/adt, edullisesti 0 - 5 kg/adt) ja happea (annostus 0 - 10 kg/adt, edullisesti 0 - 5 kg/adt), jolloin puhtaan kaasun osuus massassa on maksimoitu. Ennenkuin massa puretaan tornista 162 siitä otetaan lämpöä talteen lämmönvaihtimella 160 niin, että massan poistolämpötila on edullisesti noin 90 astetta. Huippupurkaimella 164 poistetaan taas massasta kaasua niin, että Po/Po vaiheen pesurille menevässä massassa on hyvin vähän pesurin toimintaa haittaavaa kaasua. Po-tornien 152 ja 162 välillä pH:ta säädetään lisäämällä alkalia (edullisesti NaOH). Kuvatuista peroksidiportaista ensimmäinen on edullisesti paineistettu paineen ollessa 2 - 10 bar, edullisesti 4 - 7 bar, toisen ollessa vain hieman yli atmosfäärissä paineessa, tarkemmin sanoen vain sen verran, että korotetussa lämpötilassa (noin 100 - 110 astetta) suspension neste ei pääsisi kiehumaan.

Kuvattu sekvenssi on sekä investointi- että käyttökustannuksiltaan hyvin edullinen silloin, kun klooridioksidin käyttö on vähäistä. Kustannukset ovat matalat, koska sekvenssissä on ainoastaan kaksi valkaisuvaihetta ja koska valkaisimossa tarvitaan ainoastaan kahta pesuria. Sekvenssin ympäristövaikutukset ovat pienet, koska Z-torni ja P<sub>o</sub>/P<sub>o</sub> vaihe minimoivat klooridioksidin kulutuksen. Kuitenkin kuvatulla sekvenssillä päästään korkeisiin vaaleusarvoihin yli 85, jopa yli 89.

Multa keksinnön mukaisia ja käyttökelpoisia sekvenssejä ovat mm.

ADZQ-P

AZQ-EOP-ZD-EOP-D,

AZQ-EOP-ZD-Po,

5 AZD-EOP-D-D,

AZQ-EOP-D-D,

AQ-EOP-ZD-D, ja

AQ-EOP-ZD-Po.

10 Kuvion 5 mukaisesti koostuu keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukais-  
ta menetelmää soveltava valkaisuvaihe seuraavista laitteista: Pumppu 10, sekoit-  
tin 12, reaktoritorni 20, poistolaite 14 sekä pesuri 16. Käytetty pumppu 10 on  
edullisesti ns. MC-pumppu, jota käytetään keskisakean massan pumppaukseen  
keskipakoperiaatteella. Sekoitin 12 on edullisesti esimerkiksi FI- patentissa 82499  
15 tai FI- patenttihakemuksissa 914922 tai 940371 kuvatun tyyppinen. Reaktoritorni  
20 on varustettu syöttöpäädysään (kuviossa alapääty, joskin syöttö voi tapahtua  
myös tornin yläpäädyssä) lämmönvaihtimella 22, joka on järjestetty tornin sisälle  
ja jonka eräitä edullisia suoritusmuotoja on esitetty kuvioissa 3 - 13. Vastaa-  
vanlainen lämmönvaihdin 42 (eräitä edullisia suoritusmuotoja esitetty kuvioissa )  
20 on järjestetty myös tornin poistopäädyn (kuviossa yläpääty) läheisyyteen.

Lämmönvaihtimen 22 avulla massa lämmitetään epäsuorasti haluttuun lämpöti-  
laan, jolloin lämmönsiirtoväliaineen pysyessä koko ajan erillään lämmitettävästä  
massasta se ei pääse sekoittumaan massaan ollenkaan. Lämmönsiirtoväliaineen  
25 paine ei vaikuta millään tavalla reaktorin prosessipaineeseen kuin ei myöskään  
prosessipaine aseta mitään rajoituksia käytettävän lämmönsiirtoväliaineen pai-  
neelle. Lämmönvaihtimen 42 avulla massasta otetaan talteen lämpöä esimerkiksi  
johtamalla lämmönvaihtimeen 42 kylmää vettä, joka virratessaan lämmönvaihti-  
men läpi kuumenee. Syöttämällä näin saatuun kuumaan veteen lisää lämpöä  
30 saadaan niin haluttaessa lämmönvaihtimessa 22 massan lämmittämiseen käy-  
tettävää höyryä.

Kuvlossa 6 esitetään keksinnän erään edullisen suoritusmuodon mukainen lämmönvaihdin 22. Se koostuu reaktoritornin 20 sisälle järjestetyistä samankeskeisistä rengasmaisista lämmönsiirtoelementeistä 26, joihin lämmönsiirtoväliaine, edullisesti höyry, johdetaan yhteestä 24. Kukin lämmönsiirtoelementti koostuu edullisesti kahdesta samankeskeisestä sylinterimäisestä vaipasta, jotka on päädyistään liitetty toisiinsa päätypinnoilla. Lämmönsiirtoelementit voivat olla materiaaaliltaan esimerkiksi muovia tai siten pinnoitettua metallilevyä tai -putkea, että käytettävät kemikaalit eivät pääse vaurioittamaan elementtejä. Näin muodostuneen suljetun rengasmaisen tilan kautta lämmönsiirtoväliaine virtaa syötöstä poistoon lämmit-  
tämällä samalla sekä vaippapinnat että sen ulkopintaa pitkin liukuvan massan. Lämmönsiirtoelementit 26 on kytketty toisiinsa edullisesti yläreunojensa läheisyydestä kanavilla 28, jota kautta lämmönsiirtoväliaine johdetaan kaikkiin rengasmaisiin elementteihin 26. Samalla kanavat 28 toimivat myös lämmönsiirtoelementtien 26 kannattimina. Edullisesti tornin vastakkaisella puolella lämmönsiirtoelementtien 26 alareunat on kytketty toisiinsa kanavilla 32, jota kautta lauhtunut höyry ja lauhdevesi johdetaan pois elementeistä ja pois tornista yhteen 34 kautta. Niillä osin lämmönsiirtoelementtejä 26, joita ei ole tuettu kanavilla 28 tai 32 tornin seinään, käytetään tukitankoja 30 niin, että elementit tulevat riittävän luotettavasti tuetuiksi paikoilleen. Kuviossa 3 on myös esitetty katkoviivoilla, kuinka tornin 20 seinämän sisäpinta on edullisesti varustettu omalla lämmönsiirtoelementillään 26, jolloin tornin seinämän pintaa pitkin liukuva massa tulee myös lämmitetyksi.

Kuviossa 7 on esitetty, kuinka sekä syötettävän lämmönsiirtoväliaineen yhde 24' että poistettavan lämmönsiirtoväliaineen yhde 34' voidaan järjestää samalle puolelle tornia 20 ilman vaaraa siitä, että lämmönsiirtoväliaine pääsisi virtaamaan suoraan syötöstä poistoon. Kuvion mukaisessa ratkaisussa kuhunkin lämmönsiirtoelementtiin 26' on järjestetty väliseinä 36 syöttö- ja poistokanavien 28' ja 32' välille. Väliseinällä varmistetaan se, että väliaine joutuu kiertämään koko elementin päästäkseen pois laitteesta. Kuviossa on myös esitetty, kuinka elementit 26' on säteittäisesti tuettu tangoilla 30 tornin 20 seinämään.

Kuviossa 8 esitetään keksinnön toisen ja kolmannen edullisen suoritusmuodon mukaiset ratkaisut, joista ensimmäisessä lämmönsiirtoelementit 38 on järjestetty riippumaan niihin lämmönsiirtoväliainetta syöttävistä kanavista 28" tai vastaa-  
vasti niitä tukevista tangoista 30'. Kuviossa on myös, toisena suoritusmuotona,  
5 näytetty, kuinka elementtien 38 pinnan ei tarvitse suinkaan olla sileä, vaan se voi yhtä hyvin olla kuvion mukaisella tavalla poimutettu. Tarkoituksena on parantaa massan lämpenemistä elementtien 38 välisissä rengasmaisissa virtauskanavissa aiheuttamalla massaan turbulenssia, joka sekoittaa elementtien 38 pintaa pitkin liikkuvat massapartikkelit kauempana kanavissa liikkuvien partikkelien kanssa.

Kuviossa 9 esitetään vielä eräs keksinnön mukaisen laitteiston edullinen suoritusmuoto, jolle on ominaista, että lämmönvaihdin 22' on järjestetty tornin 20' kartiomaiseen pohjaosaan, jolloin lämmönsiirtoelementit 26' koostuvat kartiopinnoista. Näin on pystytty varmistamaan, että missään vaiheessa ylöspäin tapahtuvaa virtausta massan virtauspoikkipinta-ala ei pääse pienenemään, vaan se kasvaa tasaisesti. Toki on myös mahdollista pitää massan virtauspoikkipinta-ala vakiona muuttamalla elementtien 26' sisäistä poikkipinta-alaa vastaamaan tornin virtauspoikkipinta-alan muutosta.

Mitä tulee lämmönvaihtimeen 42 ja sen rakenteeseen, voidaan todeta, että sen rakenne on olennaisesti sama kuin lämmönvaihtimen 22. Toisin sanoen kuviossa 10 on esitetty lämmönvaihdin 42, joka koostuu reaktoritornin 20 seinämän läpi johdetusta yhteestä 44, jota kautta tuodaan kylmää lämmönsiirtoväliainetta, edullisesti vettä lämmönvaihtimeen. Kanavia 48 pitkin lämmönsiirtoväliaine johdetaan lämmönsiirtoelementteihin 46, jotka voivat olla esimerkiksi kuvion mukaisesti sylinterimäisiä ja sileäpintaisia. Elementit 46 on varustettu myös kanavilla 52, jota kautta lämpöä massasta talteenottanut lämmönsiirtoväliaine johdetaan pois reaktoritornista 20 ja poistetaan edelleen yhteen 54 välityksellä.  
Kuvion ratkaisussa on näytetty, kuinka lämmönsiirtoväliaineen syöttöyhte 44 on elementtien 46 alareunan tasalla ja poistoyhte yläreunan tasalla. Näin voidaan käyttää hyväksi väliaineen luontaista taipumusta virrata ylöspäin lämmitessään.



- Kuviossa 11 esitetään toinen ratkaisu lämmönvaihtimelle 42, joka rakenne on myös sovellettavissa aivan vastaavalla tavalla lämmönvaihtimeen 22. Tässä suoritusmuodossa lämmönsiirtoelementit 46, joista uloin on sijoitettu reaktoritor-
- 5 joko kehän suuntaisilla rengasmaisilla rivoilla 56 tai spiraalimaisilla rivoilla 56'. Ripojen 56 ja 56' tarkoitus aiheuttaa virtaavaan massaan jonkin verran turbulenssia niin, että elementtien 46 pinnalla lämmennyt massa sekoittuisi kauempana elementtien 46 pinnasta virtaavaan massaan, jolloin massa lämpenisi tasaisemmin. Kuten kuviosta nähdään rivat 56 on sijoitettu edullisesti kaikkiin läm-
- 10 mönsiirtopintoihin eli molemmin puolin kutakin elementtiä 46. Edelleen on edullista, että elementtien vastakkain asettuvilla pinnoilla olevat rivat sijoitetaan lomittain niin, että virtauspoikkipinta-ala elementtien välillä pysyy käytännöllisesti katsoen vakiona. Kuviossa esitetty ripa 56' on spiraalimainen, jolloin se lomittuu samalla tavalla kuin kehän suuntaiset rivat 56. Paitsi kuvattuja suorakul-
- 15 mion muotoisia ripoja voidaan käyttää myös kolmiomaisia tai kaarevapintaisia ripoja. Lämmönsiirron tehostamiseksi on mahdollista myös käyttää olennaisesti aksiaalisia lämmönsiirtopintoihin kiinnitettyjä eviä, jotka ulkonevat mainituista pinnoista radiaalisesti.
- 20 Koska massan lämmönsiirtokyky on tunnetusti heikko, kuten jo edellä viitattiin, on turbulenssia mahdollista kehittää järjestämällä lämmönsiirtoelementtien pinta turbulenssia aiheuttavaksi vaikkapa käyttämällä uritetuksi koneistettua metallilevyä elementtien materiaalina.
- 25 Edellä olevat esimerkit kuvaavat vain muutamia keksinnön edullisia suoritusmuotoja, jotka eivät välttämättä ole suoraan sovellettavissa käytännön laitteistoon. On nimittäin todettu, että massan lämmönjohtavuus ei ole kovinkaan hyvä, josta syystä edellä on jo esitetty tapoja johtaa lämpöä lämmitetyn massan muodossa turbulenssin avulla hieman kauemmas lämmönsiirtopinnoista. Kuiten-
- 30 kaan tällaisellakaan turbulenssilla tai vastaavalla ei saada lämpöä johdettu kovinkaan kauksi lämmönsiirtopinnoista, vaan käytännön ulottuvuudeksi jää turbulenssin voimakkuudesta, massan liikenopeudesta ja sakeudesta riippuen luokkaa

50 - 200 mm. Tästä seuraa, että lämmönsiirtopinnat eli elementit 26, 26' ja 46 tulisi järjestää keskimäärin noin 200 - 250 mm:n etäisyydelle toisistaan. Tämä ei kuitenkaan käytännössä useinkaan onnistu, koska lämmönsiirtopintojen kehittämä virtausvastus olisi liian suuri. On siis käytettävä muita keinoja.

5

Kuviossa 12 on esitetty, kuinka edellä mainittu ongelma voidaan ratkaista käytännössä. Kuviossa on esitetty ratkaisu, jossa reaktoritorniin 20 on järjestetty kaksi lämmönvaihdinta 221 tai 421 ja 222 tai 422 virtaussuunnassa peräkkäin.

10

Kuten viitenumeroista nähdään sama ratkaisu on sovellettavissa sekä lämpöä tuoville lämmönvaihtimille 22 että lämpöä talteenottaville lämmönvaihtimille 42. Lämmönvaihtimet on järjestetty esimerkiksi niin, että alemman lämmönvaihtimen lämmönsiirtoelementtien 261, 461 halkaisijat muodostavat sarjan 650 mm, 1150 mm, 1650 mm, 2150 mm jne. Ylemmän lämmönvaihtimen halkaisijasarja on vastaavasti 400 mm, 900 mm, 1400 mm, 1900 mm, 2400 mm

15

jne. Toisin sanoen alemmalta lämmönvaihtimelta 261, 461 purkautuu ylöspäin keskustaa lukuunottamatta paksuudeltaan 500 mm olevia massarenkaita, jotka jaetaan kahtia ylemmillä lämmönsiirtoelementeillä 262, 462 niin, että uuden jakopinnan etäisyys lämmitetystä massakerroksesta, tai paremminkin sen alempia elementtejä 261, 461 vasten olleesta pinnasta on noin 250 mm. Toisin sanoen

20

massa jaetaan siivuihin, jotka lämmitetään kutakin vuorollaan.

25

Kuviossa 13 on esitetty toinen esimerkki, jossa reaktoritornin 20 sisälle on järjestetty kolme lämmönvaihdinyksikköä 221', 222' ja 223 tai 421', 422' ja 423 peräkkäin. Tässä suoritusmuodossa on ajateltu kukin alimmalta lämmönvaihtimelta tuleva massarengas jaettavaksi keskimmäisen lämmönvaihtimen lämmönsiirtoelementeillä kahteen eri paksuiseen kerrokseen, joiden paksuudet ovat suhteessa 1/2. Toisin sanoen lämmönsiirtoelementtien halkaisijasarjat voisivat olla vaikkapa seuraavat. Alin lämmönvaihdin: 450 mm, 1350 mm, 2250 mm jne. Keskimmäinen lämmönvaihdin: 150 mm, 1050 mm, 1950 mm jne. Ja vastaavasti ylin lämmönvaihdin: 750 mm, 1650 mm, 2550 mm jne. Yllä kuvatulla rakenteella päästään noin 150 mm:n paksuisiin molemmiin puoliin lämmitettyihin

30

Kuviossa 16 on vielä esitetty erilaisia vaihtoehtoja lämmönvaihtimen seinämäratkaisuksi edellä esitettyjen pääasiassa rengasmaisen tilan muodostavien kahden sisäkkäisen olennaisesti sylinterimäisen pinnan lisäksi.

- 5 Kuviossa 16a on esitetty ns. eväputkiseinä, joka voidaan sijoittaa pystytasoon käytännöllisesti katsoen mihin asentoon hyvänsä. Toisin sanoen on mahdollista järjestää lämmönsiirtoväliaineelle tarkoitetut putket joko pystysuoraan, spiraalimaisesti kiertyviksi tai vaakasuoraan. Asetettiinpa putket mihin suuntaan hyvänsä on putkien toiseen päähän järjestettävä lämmönsiirtoväliaineen syöttökanava ja
- 10 vastakkaiseen päähän poistokanava eli kokoojaputki.

- Kuviossa 16b on esitetty eväputkiseinä, joka on ajateltu asennettavaksi putket olennaisesti pystysuoraan. Putkiin on liitetty paitsi putket toisiinsa yhdistävä ns. evä myös rivat kummallekin puolelle putkea, jolloin lämmönsiirtopinta kasvaa
- 15 olennaisesti kuvioon 16a verrattuna.

- Kuviossa 16c on esitetty ratkaisu, jossa eväputkiseinän putket on järjestetty vaakasuorille tasoille tai vinoon asentoon. Toisin sanoen tällöin putkiseinän päälle kiinnitettävät rivat ovat erisuuntaisia putkiin verrattuna. Luonnollisesti
- 20 sekä kuvion 16b että kuvion 16c eväputkiseinämissä rivat voivat olla vain toisella puolella seinämää eikä molemmin puolin, kuten mainituissa kuvioissa on esitetty.

- Kuviossa 16d on esitetty läheisesti alemmin kuvattu kaksoissylinteriseinämuistuttava rakenne. Kuitenkin kuvion 16d rakenteessa sylinterien välinen rengasmaisen tila on jaettu väliseinillä joukkoon aksiaalisia, tai mahdollisesti spiraalimaisia, kanavia, joita kautta lämmönsiirtoväliaine virtaa syötöstä poistoon.
- 25

#### Esimerkki 1

- 30 Massa tulee lämpötilassa 94 astetta MC-pumppuun ja sekoittimeen. Sekoittimessa massan joukkoon sekoitetaan kemikaaleja, kuten esimerkiksi vetyperoksidia,

massarenkaisuun, jolloin massan tasainen lämpeneminen on useimmissa tapauksissa varmistettu.

Kaikissa edellä kuvatuissa ratkaisuissa on lämmönvaihtimet esitetty suoraan reaktoritornin seinämään kiinnitetyiksi liikkumattomiksi paketeiksi. On kuitenkin täysin mahdollista ja massan kanavoitumisen ja virtausvastuksen häiritsevyyden eliminomiseksi jopa suotavaa järjestää molemmat lämmönvaihtimet liikuttaviksi esimerkiksi kuvion 14 tavalla. Toisin sanoen lämmönvaihtimet 42' on järjestetty reaktoritornin 20 seinämille sijoitettujen johteiden 60 varaan niin, että niitä voidaan siirtää tornin 20 pystysuunnassa hydraulisylintereillä 62, sähkömoottoreilla tai muilla vastaavilla laitteilla. Mainittujen johteiden 60 kautta voidaan järjestää myös lämmönsiirtoväliaineen kuljetus lämmönvaihtimeen ja sieltä pois esimerkiksi taipuisan putken 44' välityksellä. Siinä tapauksessa, että reaktoritorni on alta täytettävä ja päältä purettava, kohoaa lämmönvaihdin 42' massan mukana ylöspäin lämmittäen näin massaa, joka lämmönsiirtopintojen suhteen ei ole liikkeessä. Sylinterien työntäessä lämmönsiirtoelementtejä alaspäin syntyy lämmönsiirtopintojen ja massan välille pintakitkaa, joka voi sylinterien iskunopeudesta riippuen olla suurikin aiheuttaen riittävästi turbulenssia lämmitetyn massakerroksen sekoittamiseksi vähemmän lämmentyneeseen kerrokseen.

Kuviossa 15 on esitetty vielä toinen tapa tehdä lämmönvaihdin 42'' liikkuvaksi, tässä tapauksessa kierrettäväksi reaktoritornin 20 pituusakselin ympäri. Tornin 20 seinämä on kuten kuviossa 14 varustettu johteella, mutta tässä suoritusmuodossa horisontaaliseen tasoon sijoittuvalla johteella 60', jonka varassa liukuvaan kokoon lämmönvaihdin 42'' on kiinnitetty. Lämmönvaihdinta voidaan kiertää joko hydraulisylinterillä 62', sähkömoottorilla tai vastaavalla laitteella. Käytännössä on todettu, että kanavoitumista voidaan estää tehokkaasti jo suhteellisen pienellä lämmönvaihtimen kierrolla. Esimerkiksi 45 asteen kierto saa estettyä massan kanavoitumisen riittävän tehokkaasti. Siten lämmönvaihtimeen voidaan järjestää vaikkapa aikakytkimen ohjaama kiertolaite, joka aiheuttaa jaksottaisen edestakaisen kiertoliikkeen lämmönvaihtimelle.

EDTA:ta, magnesiumsulfaattia, natriumhydroksidia yms. Massa virtaa reaktoriin, jossa lämpötila kohotetaan 130 asteeseen höyryllä. Käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää ja laitetta voidaan käyttää matalapaineista höyryä. Lauhde otetaan talteen. Kaksi tuntia 130 asteessa kestäneen valkaisuvaiheen jälkeen

5 massa jäähdytetään 99 asteeseen käyttäen jäähdytysvettä, jolloin saadaan kuumaa vettä lämpötilassa 125 astetta.

Pumpun 10 ja valkaisutornin 20 välille voidaan järjestää höyrynsyöttö käynnistystä tai varmistusta varten myös siinä tapauksessa, että normaalitilanteessa

10 käytetäänkin epäsuoraa lämmitystä.

### Esimerkki 2

Massa syötetään esireaktoriin, jossa massaa valkaistaan esimerkiksi hapella ja/tai

15 peroksidilla. Alkuvaiheessa, jolloin kemikaaleja on paljon, reaktio etenee nopeasti. Esireaktorin yläosassa on lämmönsiirtopintoja, joilla massan lämpötilaa nostetaan 5 - 40 °C, edullisesti 10 - 30 °C. Purettaessa massa tornista, edullisesti kaasua erottavan purkulaitteen avulla, massa sekoittuu ja lämpötila massassa tasaantuu. Reaktio jatkuu toisessa tornissa ja ennen purkua massaa jäähdytetään

20 tarvittaessa epäsuoralla lämmönvaihtimella. Erityisen edullista on jäähdyttää massa alle 100 °C, jolloin ei tarvita erillistä puskusäiliötä.

Keksinnön soveltaminen tällä tavalla kaksiasiareaktoriin on erityisen edullista, kun tornien

- 25
- lämpötila on 95 - 130 °C, edullisesti 100 - 120 °C,
  - paine on 5 - 20 bar, edullisesti niin, että paine toisen reaktorin huipussa on 0 - 5 bar,
  - peroksidia on jäljellä 0 - 10 kg/adt, edullisesti alle 5 kg/adt, ja
  - happea on jäljellä 0 - 10 kg/adt, edullisesti 1 - 5 kg/adt. Tarvittaessa
- 30 sa tämän verran happea voidaan lisätä myös tornien välillä.

Tolsen tornin yläosassa on lämmönvaihdin ja edullisesti kaasua erottava purkain, jolloin massa voidaan viedä eteenpäin ilman erillistä puskulaitetta. Toinen torni mitoitetaan reaktioajalle 30 - 120 min, edullisesti 45 - 90 minuuttia. Jos massa valkaistaan ilman peroksidia, happiannokset ovat edellä kuvattua suurempia, yleensä luokkaa 5 - 25 kg/adt.

Kuten edellä esitetystä voidaan nähdä, on kehitetty joukko uusia valkaisusekvenssejä, jotka ovat sekä käyttö- että investointikustannuksiltaan edullisia. Tähän on päästy sillä, että yhteen ja samaan vaiheeseen on yhdistetty useampia portaita, joilla kullakin on oma tarkaan harkittu tehtävänsä. Kunkin eri kemikaalilla suoritettavan käsittelyportaan prosessilämpötila on valittu käytettävälle kemikaalille optimaaliseksi kemikaalin kulutuksen minimoimiseksi. Tällä tavoin esimerkiksi klooridiksidin kulutus on saatu hyvin matalaksi, mutta sen käyttö kuitenkin hyvin tehokkaaksi.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä massan käsittelemiseksi delignifioimalla ja valkaisemalla se alkuainekloorivapailla valkaisukemikaaleilla, tunnettu siitä, että valkaisu-

5 venssiin kuuluu ainakin yksi peroksidivaihe (P) ja sitä edeltävä ja siitä pesulla tai puristuksella erotettu klooridioksidia käsittävä vaihe yhdistettynä ainakin yhden seuraavista käsittelyistä kanssa: kelatointi, metalliprofiilin säätö, otsonikäsittely, happokäsittely.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittuun vaiheeseen kuuluu ainakin yksi seuraavista käsittelyistä: klooridioksidi- ja kelatointikäsittely (DQ), happo- ja klooridioksidikäsittely (AD), happo-, otsoni- ja kelatointikäsittely (AZD) sekä klooridioksidikäsittely (D) metalliprofiilin säädöllä, joilla massaa delignifioidaan ja raskasmetalleja poistetaan massasta.

15 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheeseen DQ on lisätty happokäsittelyporras (A).

20 4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheeseen AD on lisätty kelatointiporras (Q) ja/tai D-vaiheeseen on lisätty metalliprofiilia säätäviä kemikaaleja.

25 5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheeseen ADQ on lisätty otsonikäsittelyporras (Z).

30 6. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisu-  
tu siitä, että valkaisu-  
sekuenssiin kuuluu ainakin seuraava osasekuenssi Y-P, jossa Y on yksi seuraavista AD, DA, DAQ, DQ, ZD, AZD, ADQ, ZDAQ ja AZDQ, ja P yksi seuraavista P, P<sub>o</sub>, EOP, P/P, P/P<sub>o</sub>, P<sub>o</sub>/P<sub>o</sub> ja P<sub>o</sub>/P.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että osasekvenssiä Y-P edeltää happidelignifiointivaihe, joka on erotettu Y-vaiheesta pesulla tai puristuksella.

5 8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidin käyttö minimoidaan käyttämällä yhdistettyjä vaiheita Y, joiden eri tornien lämpötilat ovat ainakin osittain erilaiset.

10 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu vaihe koostuu ainakin otsonin ja klooridioksidin yhdistelmästä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sekvenssiin kuuluu osasekvenssi EOP-ZD.

15 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittua osasekvenssiä seuraa peroksidia hyväksi käytävä vaihe EOP, P, P<sub>o</sub> tai O<sub>p</sub>.

20 12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu vaihe koostuu ainakin yhdistelmästä (AZQ).

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisu-sekvenssinä on AZQ-EOP-ZD-EOP-D,

AZQ-EOP-ZD-EOP-P<sub>o</sub>,

25 AZQ-EOP-ZD-P<sub>o</sub>,

AZD-EOP-D-D,

AD-EOP-D-D,

AD-EOP-ZD-D,

AQ-EOP-ZD-P<sub>o</sub>,

30 AZDQ-P,

ZD-EOP-ZD-D,

ZD-EOP-DQ-P<sub>o</sub>,



24

O-AD-EOP-D,  
O-AD-EOP-D<sub>E</sub>-D,  
O-DQ-P<sub>0</sub>,  
O-ADQ-P<sub>0</sub>,  
5 O-D-E-DQ-P<sub>0</sub>,  
O-DQ-P<sub>0</sub>-DQ-P<sub>0</sub>,  
ADQ-ZP<sub>0</sub>,  
AZDQ-P<sub>0</sub>,  
AZDQ-P<sub>0</sub>-ZP<sub>0</sub>,  
10 ADQ-ZP-ZP, tai  
AZDQ-ZP<sub>0</sub>-ZP<sub>0</sub>.

15. Laitteisto massan käsittelemiseksi, joka laitteisto koostuu ainakin kahdesta peräkkäisestä toisiinsa virtaustieillä kytketystä käsittelytornista, tunnettu 15 siitä, että ainakin mainituista torneista (112, 122, 132, 142, 152, 162) ainakin yksi on varustettu tornin yläosaan sijoitetuilla lämmönsiirtopinnoilla (120, 140,150) ja huippupurkaimella (114, 124, 134, 144, 154, 164), jolla lämmönsiirtopintojen ohi virranneen massan lämpötila tasataan.

20 16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainittu torni (112) on varustettu molemmista päistään lämmönsiirtopinnoilla (120).

25 17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainittuja lämmönsiirtopintoja (120, 140, 150)) käytetään jäähdyttämään tornista (112, 142, 152) poistettavaa massaa.

30 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainittu torni (112, 152) on P- tai A-vaiheen torni, josta massa siirretään seuraavaksi kylmemmän prosessivaiheen torniin (142, 162), kuten esimerkiksi P, Q, A, Z tai D torniin.

## 25

19. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainittuja lämmönsiirtopintoja (120, 140, 150) käytetään lämmittämään tornista (142) poistettavaa massaa.

5 20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainittu torni on P-tai Z-vaiheen torni (152, 142), josta massa siirretään seuraavaksi P- tai D-vaiheen torniin (162,122).

10 21. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että purkain (114, 124, 134, 144, 154, 164) on kaasua poistava.

22. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainittu torni (112) on A-torni, josta massa siirretään Q, D tai Z-torniin (122, 132, 142).

15 23. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että tornia käytetään ECF- tai TCF-valkaisussa.

20 24. Patenttivaatimuksen 15 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainitut lämmönsiirtopinnat (120, 140, 150) tai lämmönvaihtimet (22, 22', 42, 42', 42'') muodostuvat lämmönsiirtoelementeistä (26, 26', 46), jotka puolestaan muodostuvat kahdesta välimatkan päähän toisistaan sijoitetusta samankeskisestä olennaisesti sylinterimäisestä pinnasta ja kahdesta päätyrenkaasta, jotka jättävät väliinsä rengasmalsen kanavan lämmönsiirtoväliaineelle.

25 25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainitut olennaisesti sylinterimäiset pinnat on varustettu aallotuksella, rivoituksella (56, 56'), urituksella tai vastaavilla epätasaisuuksilla turbulenssin kehittämiseksi pintojen ohi virtaavaan massa.

30

26. Patenttivaatimuksen 24 mukainen laitteisto, tunn ttu siitä, että mainitut olennaisesti sylinterimäiset pinnat on varustettu olennaisesti virtaus-suuntaan asetetuilla rivoilla lämmönsiirtopinnan lisäämiseksi.

5 27. Patenttivaatimuksen 24 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainittu lämmönvaihdin (22, 22', 42, 42', 42'') koostuu useista sisäkkäin asetuista lämmönsiirtoelementeistä (26, 26', 46).

10 28. Patenttivaatimuksen 27 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainittu epäsuora lämmönvaihdin koostuu useammasta virtaussuunnassa peräkkäin asetetusta yksittäisestä lämmönvaihtimesta (221, 222; 221, 222, 223; 421, 422; 421, 422, 423), joiden lämmönsiirtoelementit (26, 46) sijoittuvat lomittain.

15 29. Patenttivaatimuksen 24 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainitut lämmönvaihtimet (22, 42, 42', 42'') ovat liikuteltavia.

30. Patenttivaatimuksen 29 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainitut lämmönvaihtimet (22, 42, 42'') ovat pystysuunnassa liikkuvia.

20 31. Patenttivaatimuksen 29 mukainen laitteisto, tunnettu siitä, että mainitut lämmönvaihtimet (22, 22', 42, 42'') ovat kierrettäviä.

L 3

## (57) TIIVISTELMÄ

Esillä olevan keksinnön kohteena on alkuainekloorivapaa valkaisu-sekvenssi, joka sopii käyttökohteisiin, joissa kuitenkin halutaan käyttää klooridioksidia. Klooridioksidin käyttöä sekvenssissä on kuitenkin minimoitu järjestämällä dioksidivalkaisun prosessiolosuhteet optimaalisiksi klooridioksidille, jolloin jätevesien AOX-luku voidaan pitää hyvin pienenä.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle massan käsittelemiseksi delignifioimalla ja valkaisemalla se alkuainekloorivapailla valkaisukemikaaleilla on ominaista, että valkaisu-sekvenssiin kuuluu ainakin yksi peroksidivaihe (P) ja sitä edeltävä ja siitä pesulla tai puristuksella erotettu klooridioksidia käsittävä vaihe yhdistettynä ainakin yhden seuraavista käsittelyistä kanssa: kelatointi, metalliprofiilin säätö, otsonikäsittely, happokäsittely. Keksinnön mukaiselle laitteistolle massan käsittelemiseksi on ominaista, että se koostuu ainakin kahdesta peräkkäisestä toisiinsa virtaustiellä kytketystä käsittelytornista, joista ainakin yksi on varustettu tornin yläosaan sijoitetuilla lämmönsiirtopinnoilla ja huippupurkaimella, joilla lämmönsiirtopintojen ohi virranneen massan lämpötila tasataan.

(Fig. 2)

L 4

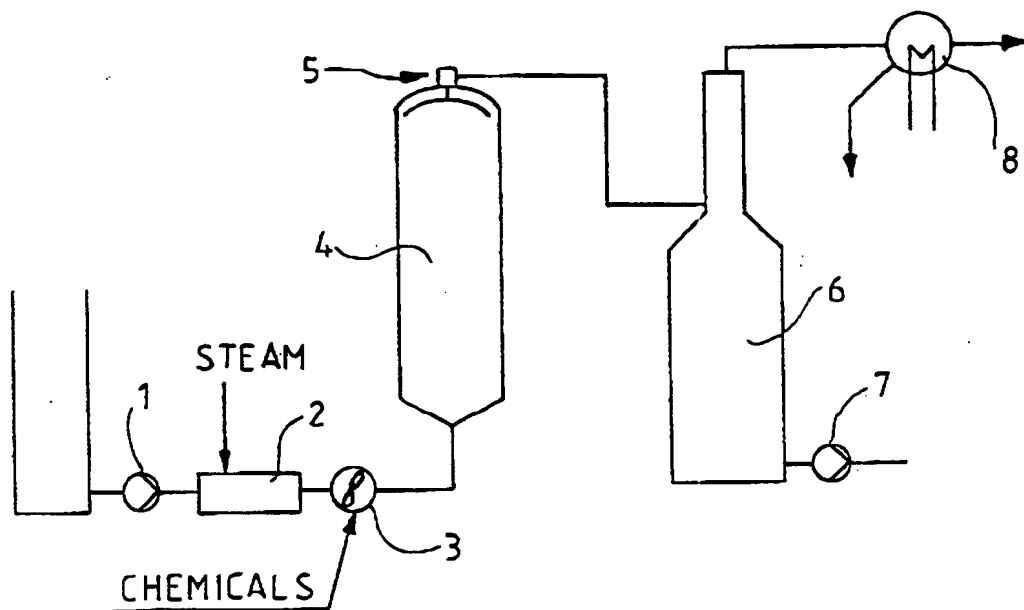


FIG. 4 Prior art

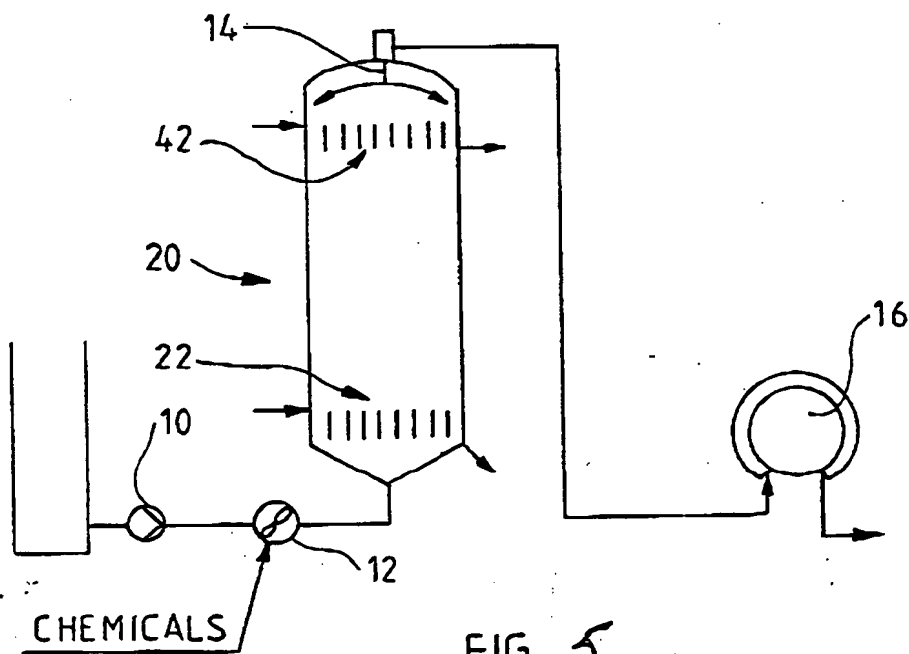


FIG. 5

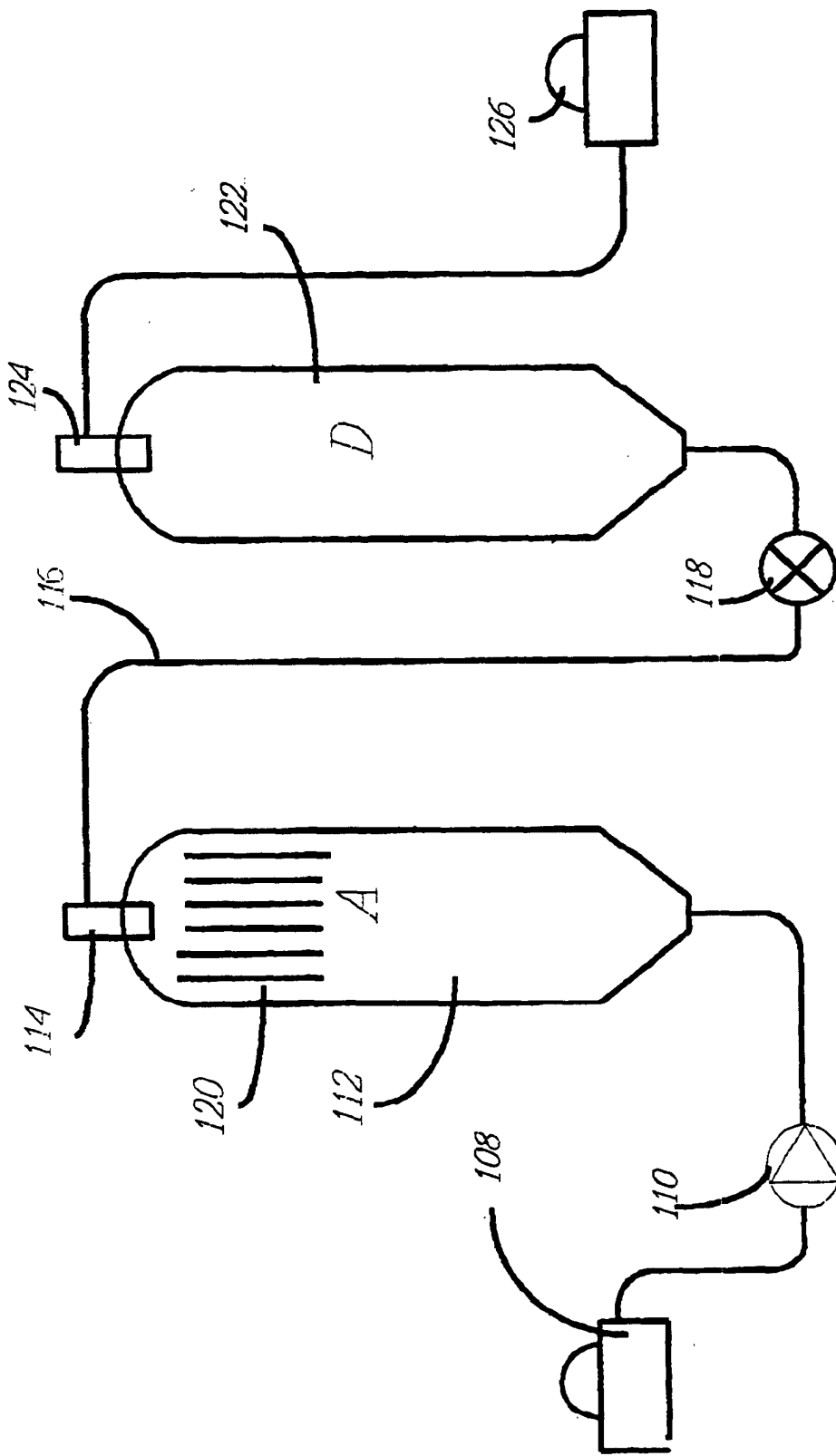


Fig. 2

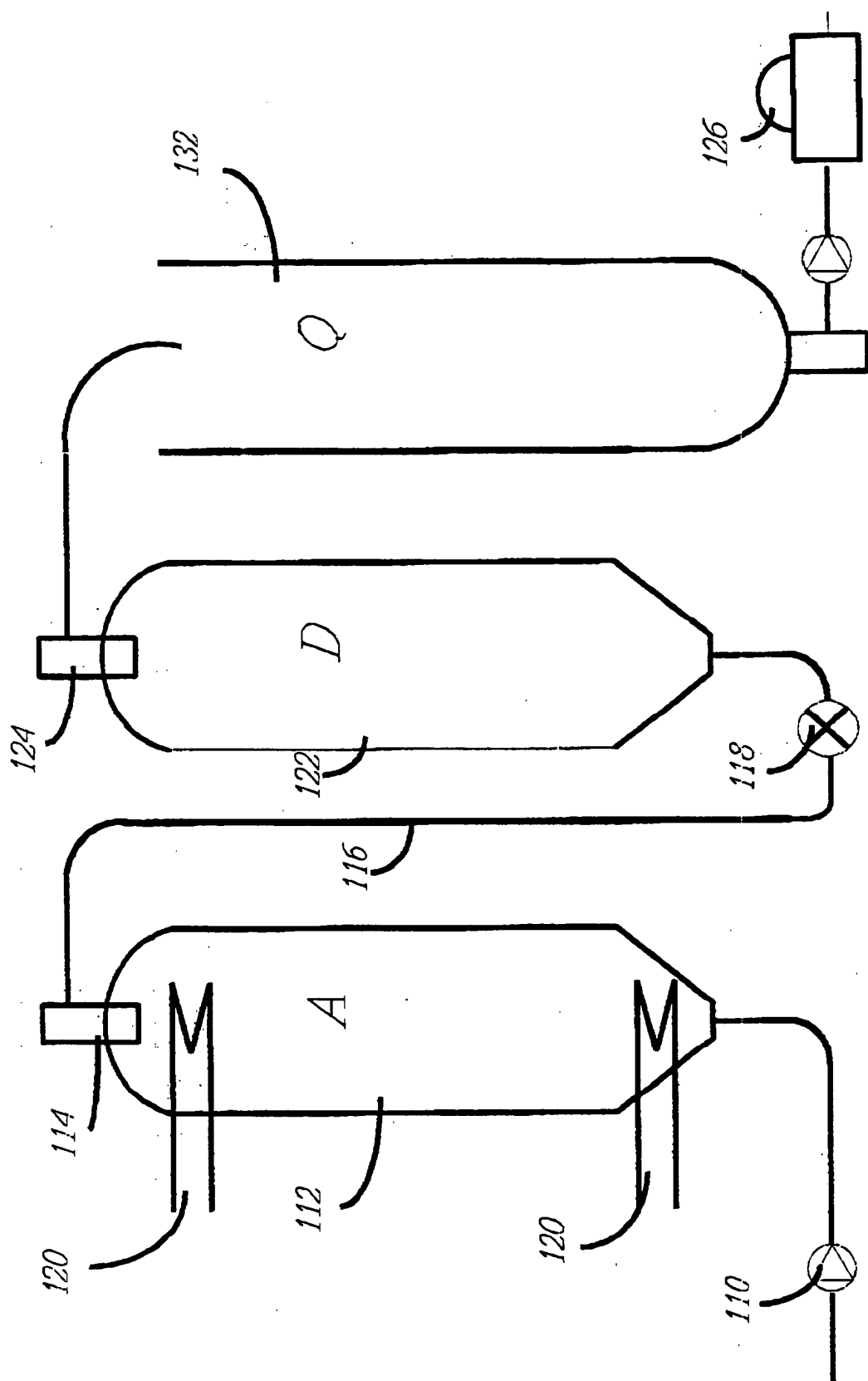


Fig. 3

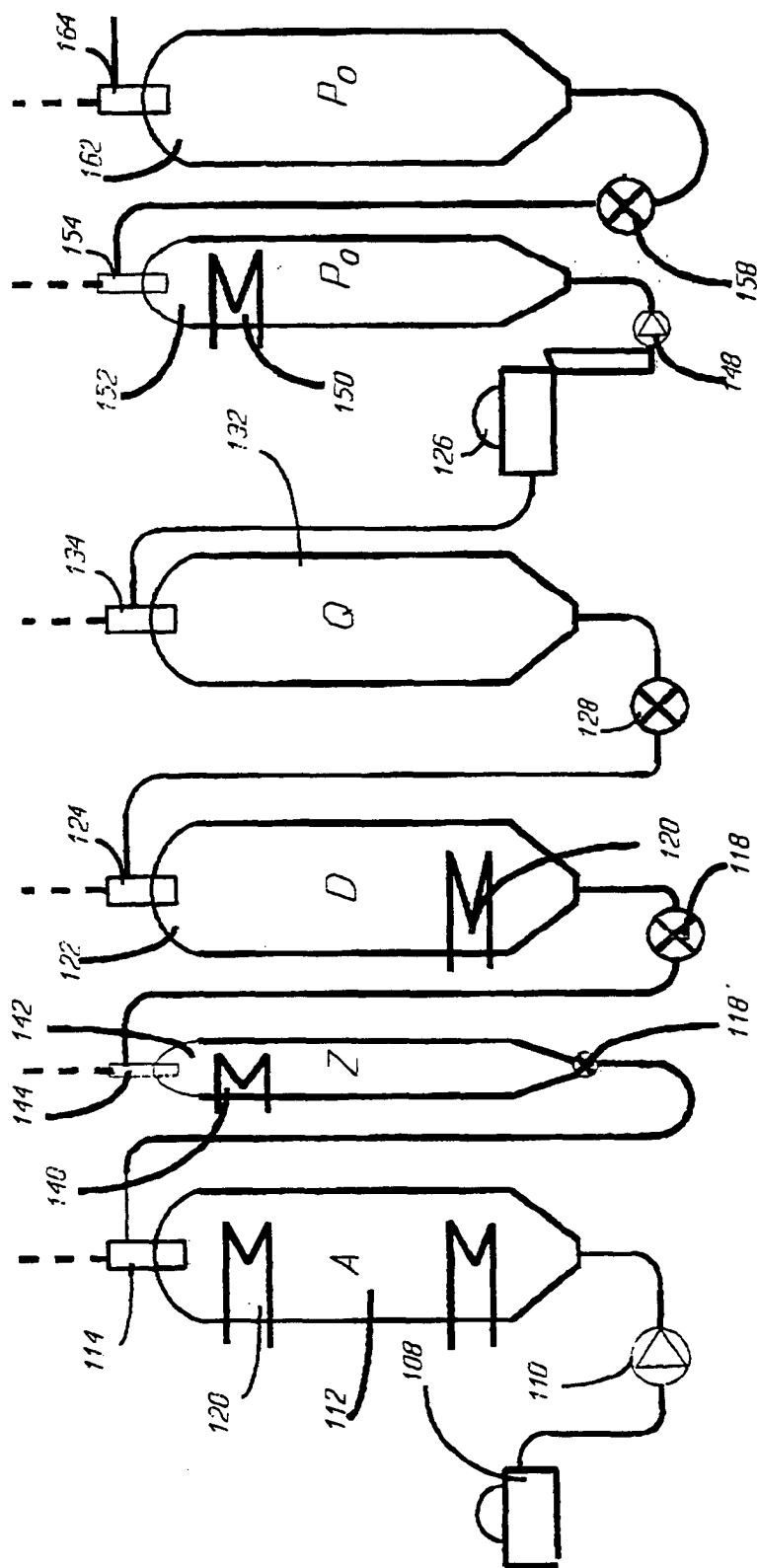


Fig. 4



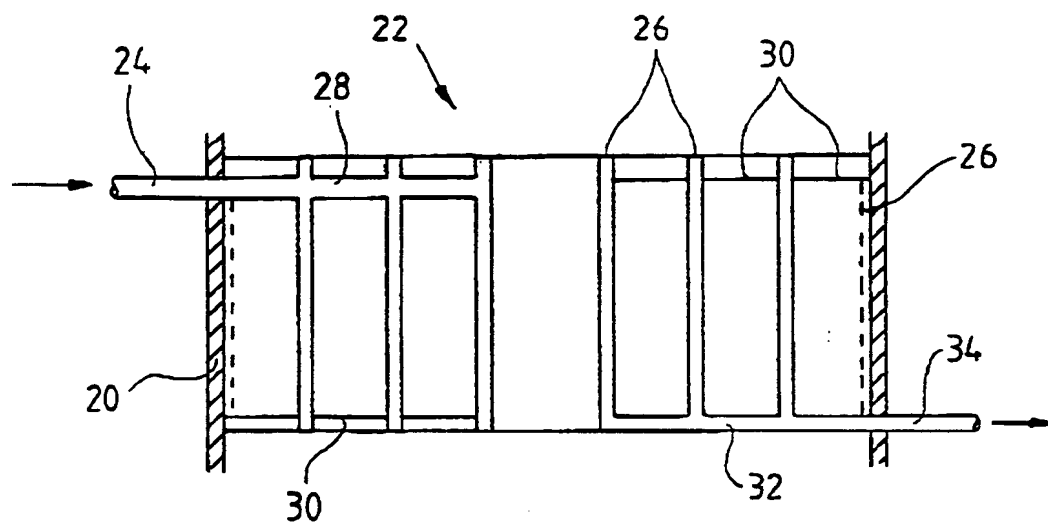


FIG. 6

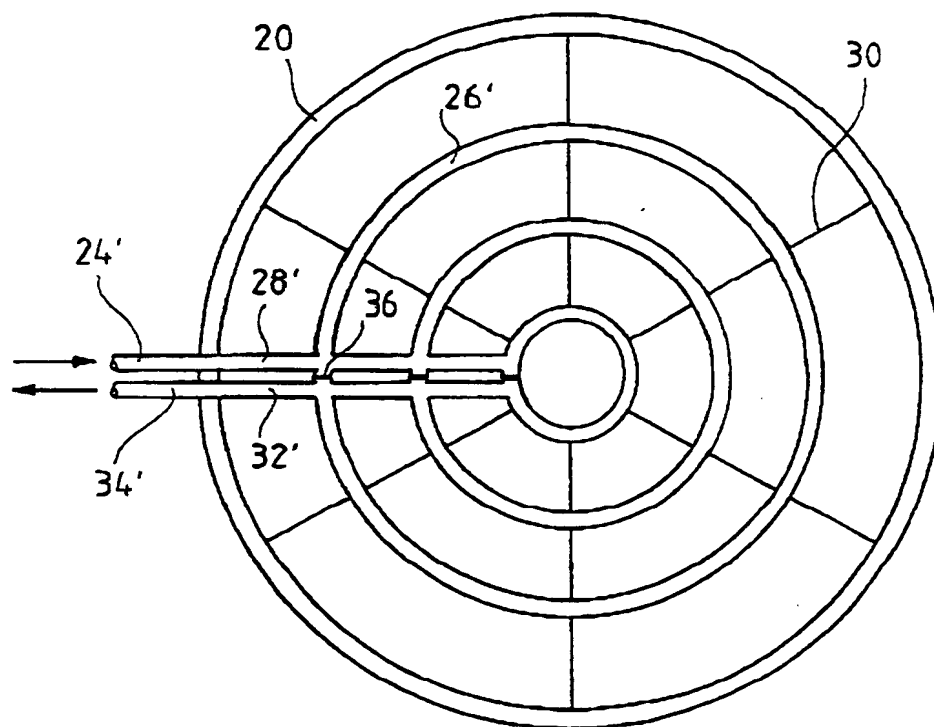


FIG. 7

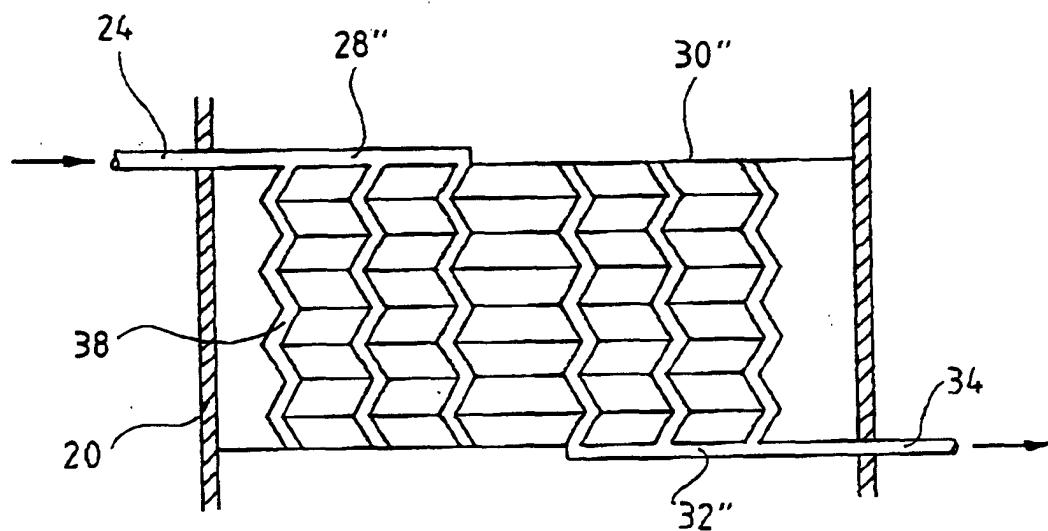


FIG. 8

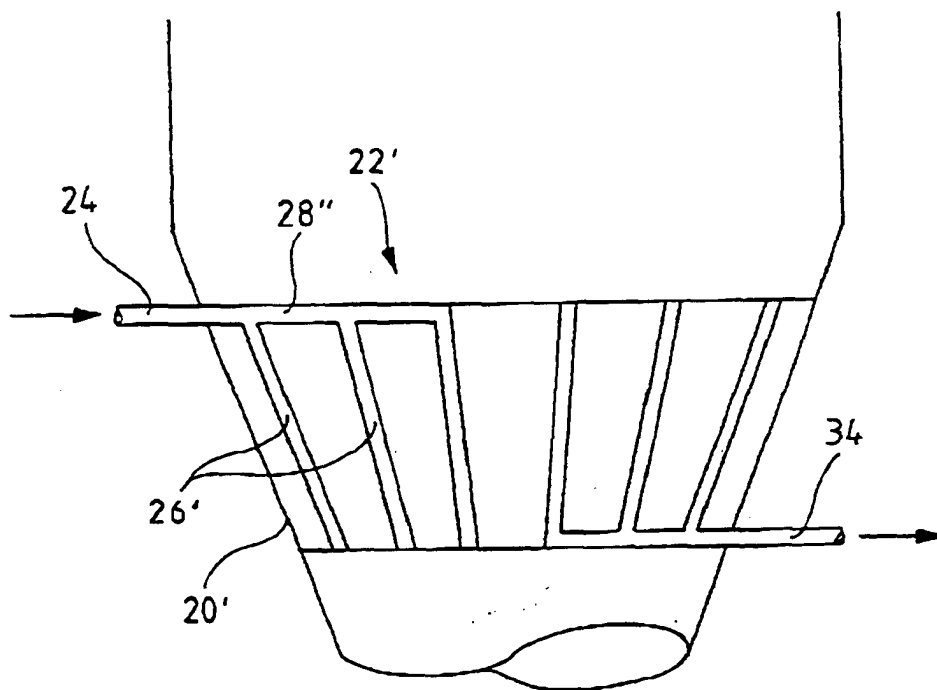


FIG. 9

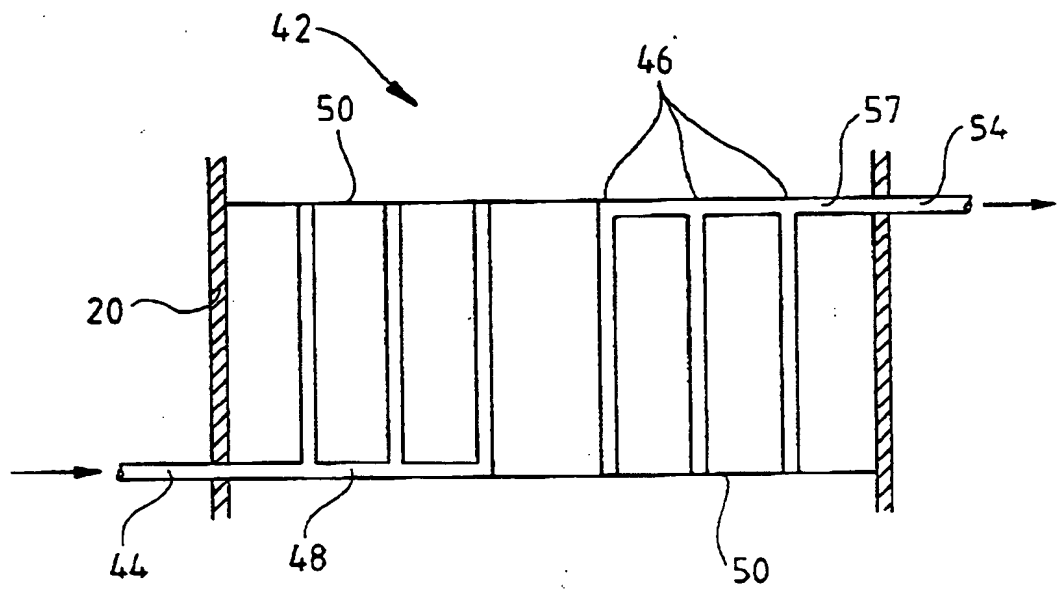


FIG. 10

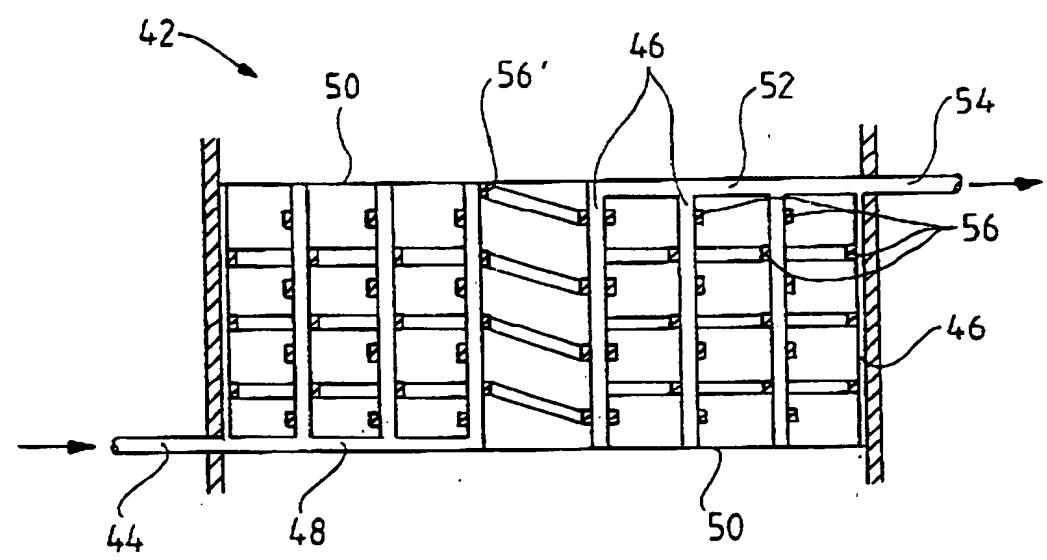


FIG. 11

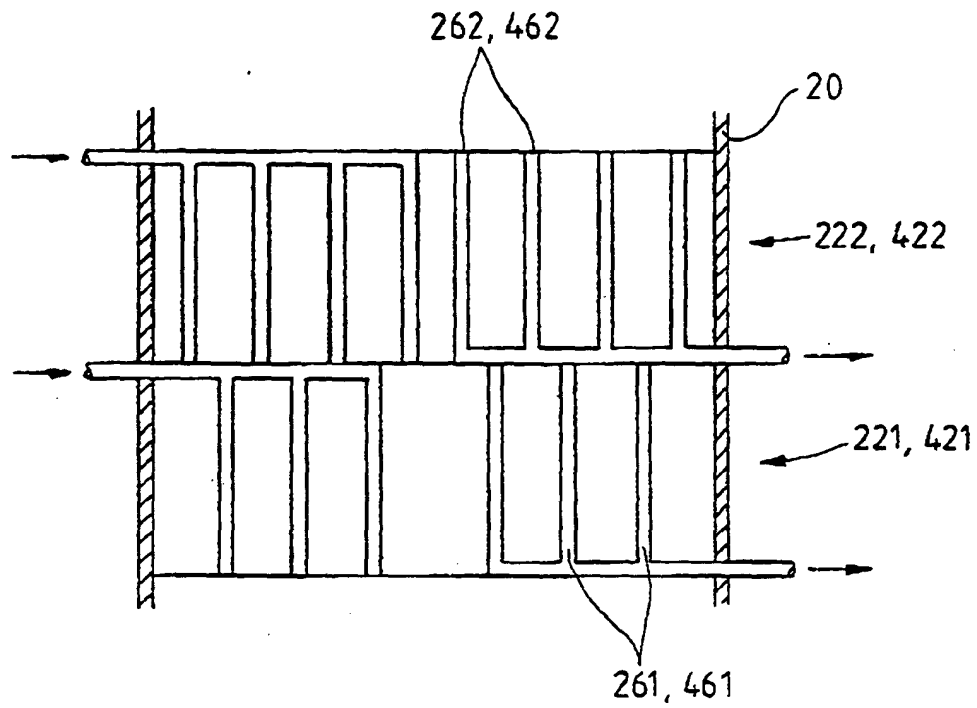


FIG. 12

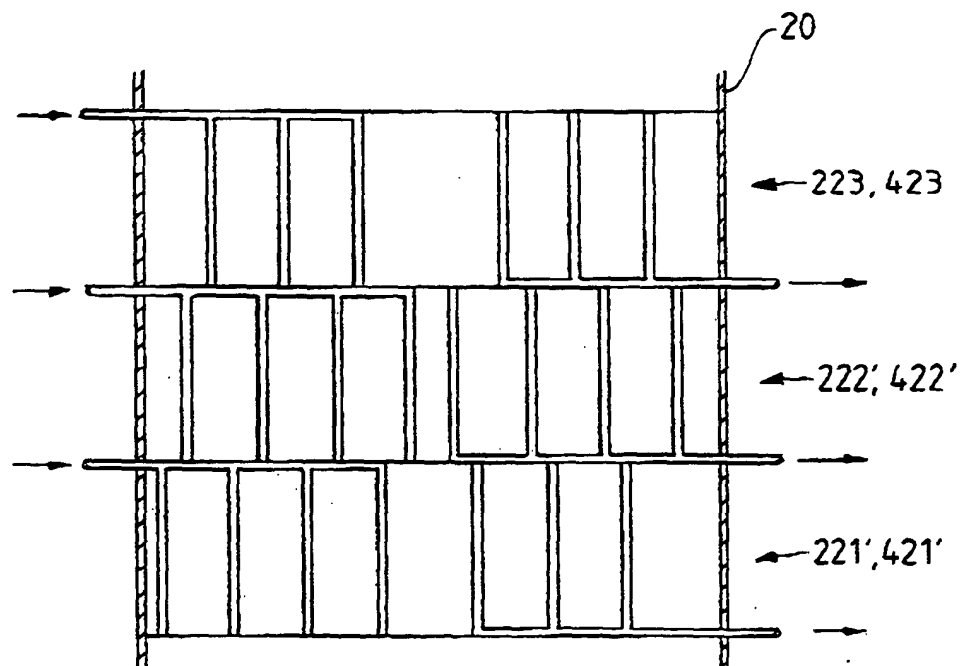


FIG. 13

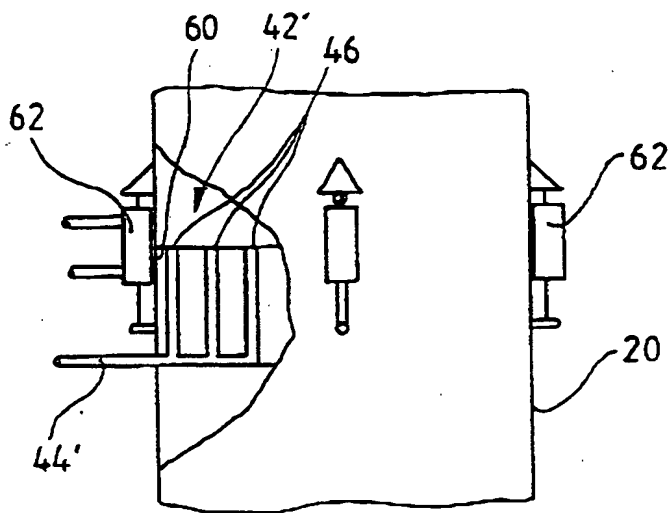


FIG. 14

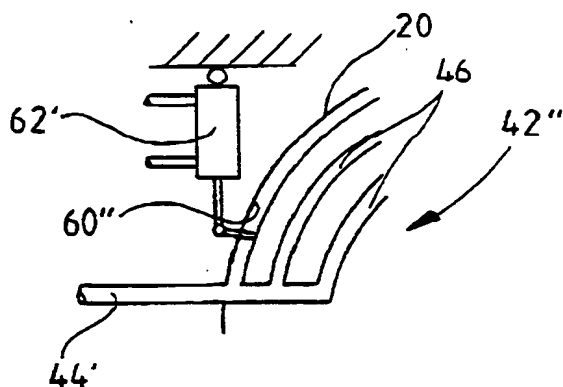


FIG. 15

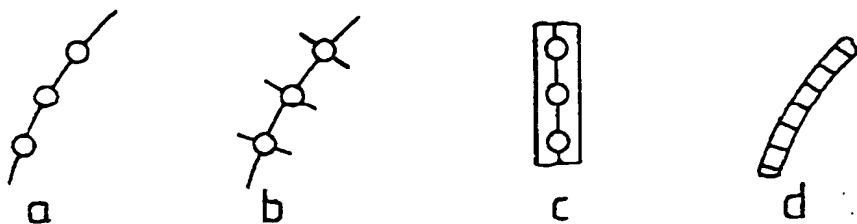


FIG. 16

